

ПОЛЯЧЕНОК О. Г., ПОЛЯЧЕНОК Л. Д.,  
ПАХОМЕНКО А. Н., ИОРБАЛИДИ А. А., ДУДКИНА Е. Н.

## ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГИГРОСКОПИЧНЫХ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Многие безводные хлориды металлов являются высокоактивными химическими веществами, которые быстро взаимодействуют с парами воды, аммиаком, спиртами и другими газами и парами, что вызывает большие трудности при необходимости синтеза таких хлоридов в достаточно чистом виде. С другой стороны, их высокая реакционная способность может быть использована для осушки и очистки воздуха и других газов от нежелательных примесей, а также в газовом анализе [1].

При взаимодействии молекул с поверхностью хлоридов на ней могут образовываться координационные химические соединения:



где  $MCl_n$  – исходный твердый хлорид металла,  $L$  – газообразный лиганд ( $H_2O$ ,  $NH_3$  или другие вещества),  $MCl_n \cdot L$  – образующееся химическое соединение

(гидрат, аммиакат или другой комплекс). Энтропия реакции (1) всегда отрицательна, для объемных фаз гидратов и аммиакатов она приблизительно постоянна [2, 3]. Поэтому положение равновесия этой реакции, то есть величина парциального давления лиганда, находящегося в равновесии с твердой солью, определяется сродством молекул L к данному хлориду, то есть теплотой реакции (1), которая может быть найдена из экспериментальных термодинамических или тензиметрических измерений. Однако только термодинамического описания процессов типа (1) обычно недостаточно для их практического использования. Часто необходима также информация о дисперсности фаз.

1. Во многих случаях реакция (1) достаточно быстро распространяется вглубь твердой фазы хлорида металла. В этом случае могут образовываться высокодисперсные фазы координационных соединений, которые можно использовать в качестве промежуточных продуктов для синтеза других веществ – для этого необходимо разработать методы измерения удельной поверхности образцов в процессе протекания таких реакций.

2. Если твердая фаза имеет прочную кристаллическую решетку, а теплота реакции (1) недостаточно велика, то химическое взаимодействие может ограничиваться преимущественным образованием поверхностных химических соединений – тогда сорбционная способность хлорида будет в значительной степени определяться величиной его удельной поверхности. В этом случае для получения сорбентов, представляющих практический интерес, необходимо уметь получать хлориды металлов в состоянии высокой дисперсности, а это требует также разработки специальной техники измерения их удельной поверхности, которая не приводила бы к ее изменению в процессе работы с этими гигроскопичными веществами.

3. Образование высокодисперсных (или метастабильных) фаз может существенно влиять на результаты экспериментального тензиметрического изучения равновесия реакций типа (1) и на точность определяемых таким путем стандартных термодинамических характеристик веществ – участников этих реакций.

Именно образованием таких фаз можно объяснить имеющиеся в литературе значительные расхождения в характеристике устойчивости, скажем, дигидрата  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Хлорная медь является одной из сравнительно немногих солей, которая образует один единственный устойчивый гидрат –  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому на примере этого вещества можно достаточно отчетливо наблюдать некоторые интересные особенности взаимодействия молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с поверхностью твердой соли.

На рис. 1 показаны результаты измерений температурной зависимости давления разложения этого гидрата. Линия (1) – данные получены нами статическим методом, когда время установления равновесия неограниченно, эти результаты соответствуют термодинамическому равновесию реакции:

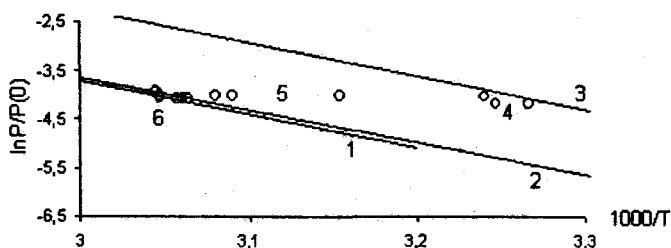
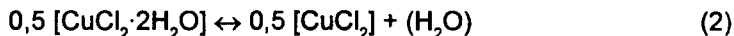


Рис 1. Температурная зависимость давления разложения  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Линия (2) представляет данные, полученные нами двумя методами – динамическим методом (методом потока) и статическим, без длительного установления равновесия. Метод потока обеспечивает ограниченное время контакта газовой и твердой фаз, в наших условиях – 2-5 минут, а общая продолжительность опыта составляет 1-2 часа. При этом результаты метода потока получены как «сверху», то есть от больших давлений, так и «снизу», то есть от низких давлений; таким образом, линия (2) также соответствует равновесию, но уже с участием какой-то метастабильной фазы гидрата. Линия (3) отражает результаты измерений, выполненных некоторыми другими авторами (J.H. Derby, V. Ingve, 1916 и M. Diesnis, 1935).

Причины наблюдающихся различий стали понятными в результате использования еще одного метода изучения равновесия этой реакции – с использованием чувствительных ( $\pm 0,1$  мг) весов дериватографа. К поверхности вещества, находящегося в специальной стеклянной ампуле, подводился поток аргона, насыщенного при определенной температуре парами воды. При постоянной или медленно изменяющейся температуре ( $\pm 1^\circ$ ) фиксировалась масса образца, что позволило определить равновесное давление паров воды ( $\pm 0,5$  мм рт. ст.). Эти опыты показали, что начало взаимодействия  $H_2O$  с поверхностью  $CuCl_2$  наблюдается при температурах, соответствующих линии 3 (точки 4 на рисунке). С течением времени (десятки минут или часы) давление диссоциации образовавшегося гидрата постепенно уменьшалось (точки 5), приближаясь к равновесному (точки 6). Наиболее разумным объяснением этих результатов представляется предположение о том, что первой стадией хемосорбции паров воды на поверхности безводной хлорной меди является образование высокодисперсного гидрата, обладающего избыточной поверхностной энергией и постепенно превращающегося в стабильную, более крупнокристаллическую фазу. Однако окончательное заключение можно будет сделать только после экспериментального изучения изменения удельной поверхности дихлорида меди в процессах гидратации и дегидратации.

Нами была разработана и собрана на базе газового хроматографа (Польша, модель 504) установка (рис. 2) для измерения удельной поверхности гигроскопических хлоридов металлов, принцип работы которой основан на методе тепловой десорбции аргона [4-6].

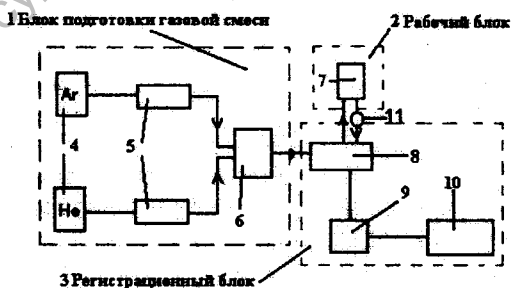


Рис. 2. Блок-схема установки для измерения удельной поверхности

Она состоит из следующих основных частей:

1. Блока подготовки газовой смеси, в который входят баллоны с аргоном и гелием (4), приборы точной регулировки и измерения скорости подачи газа в систему (5), камера смешения газов (6), заполненная осушителем (ангидроном).

2. Рабочего блока, включающего специальную ампулу с исследуемым веществом для проведения низкотемпературной адсорбции аргона и сосуд Дьюара с жидким азотом (7).

3. Регистрационного блока, куда входит катарометр (8) с блоком управления и регистрации выходного сигнала (9) и самописец (10).

На рис. 3 представлена схема блока подготовки газовой смеси: 1 – баллоны с аргоном и гелием, 2 – редукторы, понижающие и регулирующие давление газов, 3 – вентили тонкой регулировки скорости газовых потоков, 4 – реометры для измерения скорости подаваемых газов, они заполнены вазелиновым маслом, 5 – сосуд с ангидроном для смешивания и осушки газов.

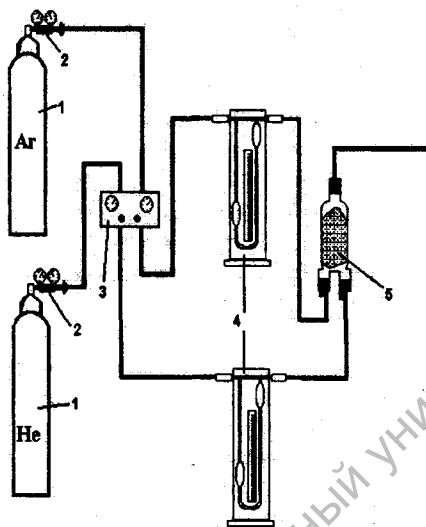


Рис. 3. Блок подготовки газовой смеси

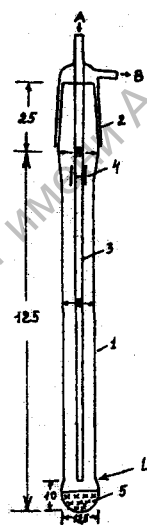


Рис. 4. Ампула для адсорбции

Ампула для проведения адсорбционно-десорбционных процессов (рис. 4) изготовлена из кварца, при синтезе и химической обработке образцов она может нагреваться до  $800^{\circ}\text{C}$ . Ее размеры указаны на рис. 4 (в миллиметрах). Верхняя часть шлифа – из стекла пирекс. При проведении адсорбции шарик ампулы с веществом (5), имеющий объем 0,3 мл, погружается в жидкий азот до уровня L. При десорбции он извлекается из жидкого азота и располагается на расстоянии 0,5 – 1 см от его поверхности.

Исходная смесь аргона с гелием проходит через одну ячейку катарометра и поступает в ампулу сверху (A). Выходящий газ (B) направляется во вторую ячейку катарометра. В случае адсорбции аргона или его десорбции концентрация аргона в обеих ячейках оказывается различной и самописец фиксирует, соответственно, адсорбционный или десорбционный пик. Все измерения проводились на десорбционном пике. Чувствительность установки столь велика, что фиксируется даже небольшой динамический эффект, возникающий при охлаждении или нагревании пустой измерительной ампулы. Соответствующая поправка была определена и должна учитываться в случае небольших величин удельной поверхности образцов.

Скорость подачи аргона и гелия ( $V$ ) определялась по результатам предварительной калибровки реометров. Для этого определялось время ( $t$ ), за которое каждый газ собирался под водой в мерную колбу, и определялась зависимость  $V$

от  $h$  (высоты столбика масла в соответствующем реометре). Были получены следующие результаты ( $h$  – в миллиметрах):

$$\begin{aligned} V(\text{He}), \text{ мл/мин} &= 0,1832 + 0,4721 \cdot h + 0,0004 \cdot h^2, \\ V(\text{Ar}), \text{ мл/мин} &= 0,0967 + 0,1796 \cdot h - 0,0002 \cdot h^2. \end{aligned}$$

Величина парциального давления аргона в газовой смеси рассчитывалась по уравнению:

$$P(\text{Ar}) = 750 \cdot \frac{V(\text{Ar})}{V(\text{Ar}) + V(\text{He})} \text{ (мм рт. ст.)}, \quad (3)$$

где  $750 \pm 10$  мм рт. ст. – атмосферное давление ( $\pm 1\%$ ).

В соответствии с рекомендациями [6], для переохлажденного жидкого аргона давление насыщенного пара  $P_s(\text{Ar})$  при температуре кипения жидкого азота ( $77,2$  К) было принято равным  $29,33$  кПа ( $0,2895$  атм или  $220$  мм рт. ст.), а посадочная площадка молекулы аргона  $S_1(\text{Ar})$  была принята равной  $0,166$  нм<sup>2</sup>. Тогда получаем:

$$P/P_s = P(\text{Ar})/220. \quad (4)$$

Величина поверхности образца определялась по уравнению:

$$\begin{aligned} S \text{ (м}^2\text{)} &= a(\text{Ar}) \text{ (мкмоль)} \cdot 10^{-6} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 16,6 \cdot 10^{-20} \text{ (м}^2\text{/мкмоль)} = \\ &= a(\text{Ar}) \text{ (мкмоль)} \cdot 0,1 \end{aligned} \quad (5)$$

где  $a(\text{Ar})$  (мкмоль) – мономолекулярная адсорбция аргона на поверхности образца. Она находилась путем измерения площади десорбционных пиков на основании результатов предварительной калибровки прибора.

При калибровке газ-носитель (гелий) циркулировал через всю систему прибора, а газ-адсорбат (аргон) подавался непосредственно перед второй ячейкой катарометра для имитации процесса десорбции. Введенное количество аргона определялось по показаниям реометра и секундомера. При этом самописец регистрировал обычный «десорбционный» пик. Площадь этих пиков определялась путем перенесения их на стандартную бумагу для офисной техники или на лавсановую кальку. Эти пики вырезались и взвешивались на аналитических весах ( $\pm 0,1$  мг). Для лавсановой кальки было получено соотношение:

$$S \text{ пика (см}^2\text{)} = m \text{ пика (мг)/11,012 (мг/см}^2\text{)}. \quad (6)$$

Вид калибровочного графика для множителя детектора  $x_1$  и диапазона самописца  $5$  мВ представлен на рис. 5.

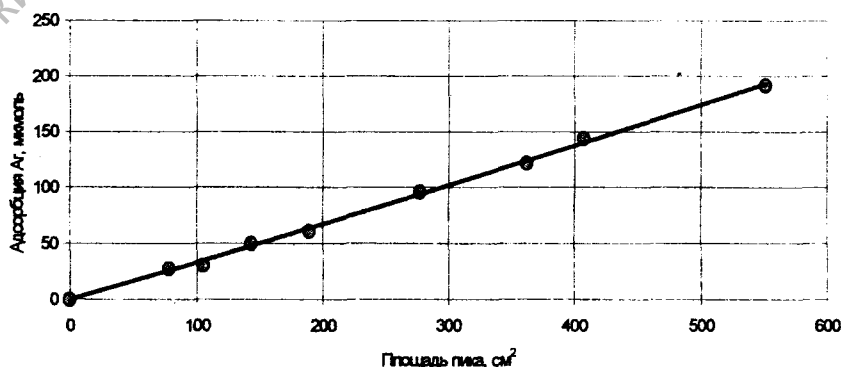


Рис. 5. Калибровочный график:  $a(\text{Ar})$  (мкмоль) –  $S$  пика (см<sup>2</sup>)

По итогам калибровки (рис. 5) было получено уравнение:

$$a(\text{Ar}) \text{ (мкмоль)} = 0,3275 \cdot S \text{ (см}^2\text{)} + 0,00004 \cdot S^2. \quad (7)$$

В случае необходимости в результаты измерений может быть внесена небольшая поправка на динамический эффект:

$$\delta a(\text{Ar}) \text{ (мкмоль)} = 0,2996 \cdot V(\text{Ar}) \text{ (мл/мин)} - 0,031 \cdot V^2(\text{Ar}). \quad (8)$$

Результаты измерений для стандартного образца  $\text{SiO}_2$  массой 0,2162 г с монодисперсными сферическими частицами (фирма GielTech) [7] представлены на рис. 6 и 7. На рис. 6 показаны результаты обработки экспериментальных данных по уравнению БЭТ:

$$a = a_m \cdot (C \cdot P/P_s) / (1 - P/P_s) [1 + (C - 1) \cdot P/P_s]. \quad (9)$$

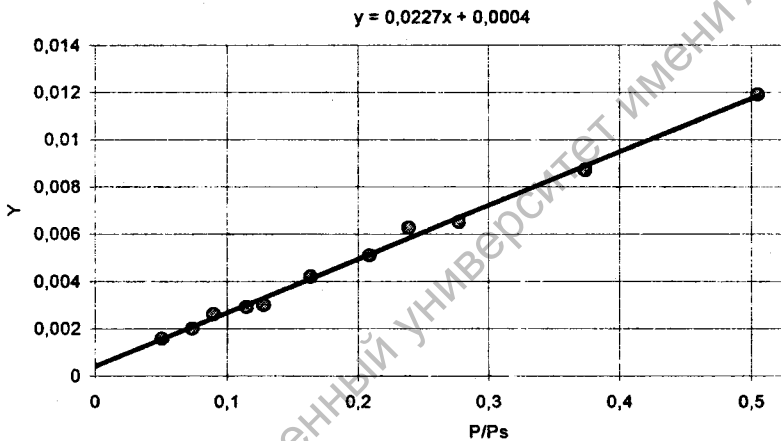


Рис. 6. Изотерма адсорбции аргона на стандартном образце – уравнение БЭТ

Здесь  $Y = (P/P_s)/a \cdot (1 - P/P_s)$ , а  $X = P/P_s$ . Получаем следующие величины коэффициентов уравнения БЭТ:  $a_m = 43,3$  мкмоль  $\text{Ar}/\text{г}$ ,  $C = 57,75$ ; тогда  $S_{\text{уд}} = 4,3$   $\text{м}^2/\text{г}$ .

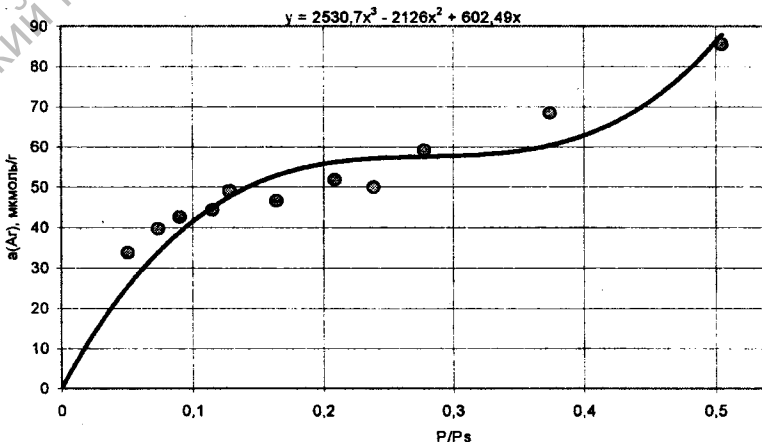


Рис. 7. Изотерма адсорбции аргона на стандартном образце – кубический полином

На рис. 7 представлены те же данные, обработанные по уравнению полинома третьей степени. Точку перегиба (точку Б [6]) находим математически – путем двукратного дифференцирования полученного кубического уравнения ( $d^2Y/dX^2 = 0$ ):  $X = P/P_s = 0,280$ ;  $a(\text{Ar}) = 57,45$  мкмоль/г;  $S_{уд} = 5,7$  м<sup>2</sup>/г. Полученная изотерма имеет хорошо выраженное плато, которое начинается в области  $P/P_s = 0,2$ , где содержание Ar в газовой смеси составляет около 6%. Именно такая или близкая концентрация Ar часто используется для приближенного определения  $S_{уд}$  по одной точке изотермы.

Имеющийся в нашем распоряжении стандартный образец  $\text{SiO}_2$  охарактеризован по результатам измерений при одном значении  $P/P_s$  как имеющий  $S_{уд} = 5,8$  м<sup>2</sup>/г [7]. Наши результаты (рис. 7) практически совпадают с этим значением, что свидетельствует о надежной работе нашей установки.

Разработанная методика использована нами для определения дисперсности образца трихлорида лантана, синтезированного нами путем обезвоживания гидрата. Сначала дегидратация велась в токе Ar при температуре кипения раствора около 140°C, полученный продукт представлял собой спекшуюся вспученную массу. Вещество измельчалось в атмосфере Ar, и навеска порошка дополнительно прогревалась в измерительной ампуле (рис. 4) в вакууме при температуре 140-150°C. Навеска безводного  $\text{LaCl}_3$  составляла 0,3338 г.

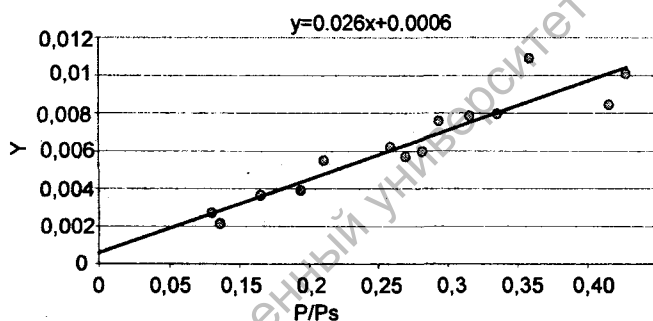


Рис. 8. Изотерма адсорбции аргона на образце  $\text{LaCl}_3$  – уравнение БЭТ

Результаты измерений удельной поверхности этого образца  $\text{LaCl}_3$  представлены на рис. 8 и 9. Качественно они практически повторяют, с небольшими отличиями, приведенные выше результаты для стандартного образца.

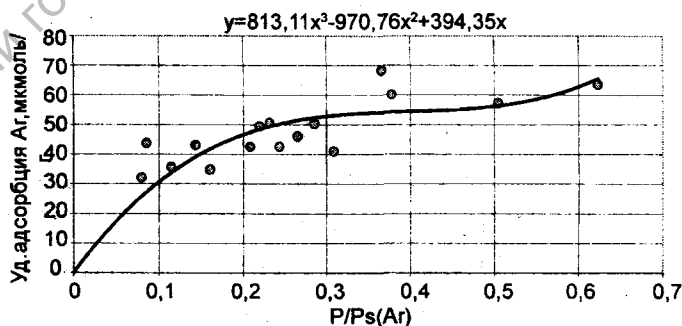


Рис. 9. Изотерма адсорбции аргона на образце  $\text{LaCl}_3$  – кубический полином

Величина  $S_{уд}$ , полученная по уравнению БЭТ, равна 3,8 м<sup>2</sup>/г, а по кубическому полиному – 5,5 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, полученный описанным выше способом  $\text{LaCl}_3$  имеет весьма развитую поверхность и вполне может использоваться в качестве

химического поглотителя. В то же время он не пригоден для синтеза чистых препаратов других соединений лантана, так как, по результатам растворения в воде, образец содержал некоторое количество оксо- или гидроксохлорида, образовавшегося за счет гидролиза трихлорида. Некоторые различия, полученные при использовании различных методов обработки экспериментальных результатов, практически не влияют на характер выводов о дисперсности вещества и ее изменении в химических процессах. Независимо от выбранного метода, определение удельной поверхности гигроскопичных хлоридов дает важную информацию для использования этих веществ в качестве химических реагентов и химических поглотителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д., Дудкина Е.Н., Супонеза Т.М., Пахоменко А.Н. Перспективы создания новых хемосорбентов на основе хлоридов металлов. // Сборник научных трудов. К 30-летию Могилевского государственного университета продовольствия. – Мн.: Изд. Центр БГУ, 2003. – С. 67-75.
2. Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д., Дудкина Е.Н. Хлориды металлов как осушители газов и проблема устойчивости их низших гидратов // Веснік МДУ імя А. А. Куляшова. – 1999. – № 4. – С. 32-37.
3. Поляченко О. Г., Поляченко Л.Д. Некоторые закономерности в термодинамике процессов термического разложения гидратов и аммиакатов солей металлов // Веснік МДУ імя А.А. Куляшова. – 2001. – № 2-3. – С.126-132.
4. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.
5. Физико-химическое применение газовой хроматографии / А.В. Киселев, А.В. Иогансен, К.И. Сакодынский и др. – М.: Химия, 1973. – 256 с.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
7. Клебанов А.В. Электроповерхностные характеристики объемных (гидр)оксидов и элемент-кислородных наноструктур: Автореф. дис.... канд. хим. наук: 02.00.11 / С.-Петербургский гос. университет. – С.-Петербург, 2001. – 16 с.

#### SUMMARY

*A laboratory apparatus was constructed to measure the specific surface area of hygroscopic highly dispersed metal chlorides. The results for the standard specimen of silicon dioxide and for the anhydrous lanthanum trichloride are presented in the article. Measuring of the specific surface area of hygroscopic metal chlorides gives important information for the use of these substances as chemical reactants and chemical absorbents.*